

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

11117777, 7.  
BOOK  
703-205-8000  
Dec. 20, 2001  
2185-0604P  
30f3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2000年12月22日

出願番号  
Application Number:

特願2000-390710

出願人  
Applicant(s):

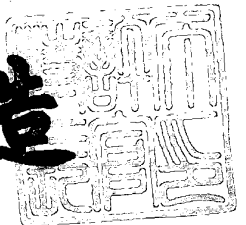
住友化学工業株式会社

J1046 U.S. PTO  
10/022918  
12/20/01

2001年11月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3103746

【書類名】 特許願

【整理番号】 P152337

【提出日】 平成12年12月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08K 5/07

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 福田 加奈子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 井山 浩暢

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 肥後 睦子

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

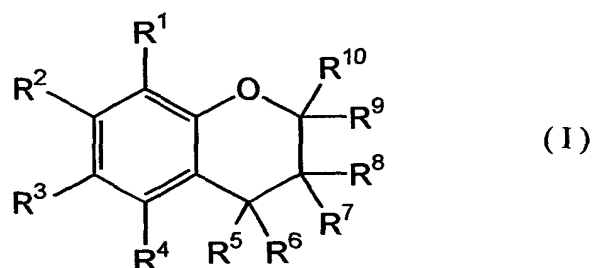
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ブタジエン重合体成形品の製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ブタジエン重合体を一般式 (I)



〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^4$ はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基を示し、 $R^3$ は水素原子、アルキル基、アルコキシル基、ヒドロキシル基またはアセチル基を示し、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはフェニル基を示し、 $R^9$ および $R^{10}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアルケニル基を示す。〕

で示される化合物と共に加熱溶融し成形することを特徴とするブタジエン重合体成形品の製造方法。

【請求項 2】

ブタジエン重合体が、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体または耐衝撃ポリスチレンである請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

一般式 (I) で示される化合物の使用量がブタジエン重合体 100 重量部あたり 0.001 重量部以上である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】

射出成形法、押出成形法またはブロー成形法により成形する請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 5】

ブタジエン重合体および前記一般式（I）で示される化合物を含むことを特徴とするブタジエン重合体組成物。

【請求項6】

ブタジエン重合体が、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体または耐衝撃ポリスチレンである請求項5に記載のブタジエン重合体組成物。

【請求項7】

一般式（I）で示される化合物の含有量がブタジエン重合体100重量部あたり0.001重量部以上である請求項5に記載のブタジエン重合体組成物。

【請求項8】

ブタジエン重合体に前記一般式（I）で示される化合物を含有させることを特徴とするブタジエン重合体の安定化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ブタジエン重合体成形品の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ブタジエンを単量体単位とするブタジエン重合体は、加硫されたエラストマーと同程度の弾性と熱可塑性とを兼ね備えた重合体として広く用いられている。

【0003】

かかるブタジエン重合体を成形してその成形品を製造するには、例えばブタジエン重合体を加熱し溶融したのち成形する方法が知られている。

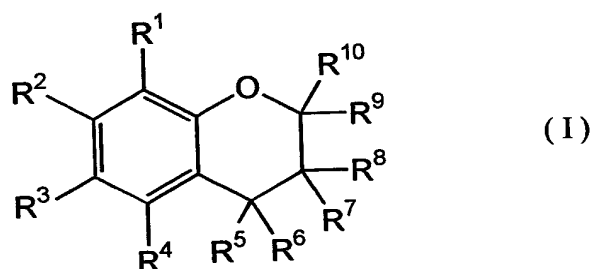
【0004】

しかし、ブタジエン重合体は加熱下にゲル化してゲル化物を生ずるという問題があった。かかるゲル化物は成形品の外観不良の原因となるものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明者は、ブタジエン重合体を加熱溶融してもゲル化物を生ずることなく成形して成形品を製造し得る方法を開発するべく鋭意検討した結果、ブタジエン重合体を一般式 (I)



〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^4$ はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基を示し、 $R^3$ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基またはアセチル基を示し、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはフェニル基を示し、 $R^9$ および $R^{10}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアルケニル基を示す。〕

で示される化合物（以下、化合物 (I) とする。）と共に加熱し溶融すれば、ゲル化物が生じないことを見出し、本発明に至った。

#### 【0006】

すなわち本発明は、ブタジエン重合体を化合物 (I) と共に加熱溶融し成形することを特徴とするブタジエン重合体成形品の製造方法を提供するものである。

#### 【0007】

#### 【発明の実施の形態】

本発明の製造方法に適用されるブタジエン重合体は、ブタジエンを単量体単位とする重合体であって、ブタジエン単独の重合体であってもよいし、ブタジエンと他の単量体との共重合体であってもよい。かかるブタジエン重合体としては、例えばポリブタジエン、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーブタジエンブロック共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体、耐衝撃ポリスチレンなどが挙げられる。かかるブタジエン重合体は、例えば溶液重合法、乳化重合法、塊状重合法などの通常の方法で製造することができる。ブタジエン重合体は、樹脂であってもよいし、ゴムであってもよい。ブタジエン重合体がポリブタジエンである場合には、溶液

重合法により製造されたポリブタジエンゴムであってもよいし、乳化重合法により製造されたポリブタジエンゴムであってもよい。

## 【0008】

化合物(I)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ におけるアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、1-メチルペンチル基、1, 3-ジメチルブチル基、*n*-ヘキシル基などの炭素数1~6程度のアルキル基などが挙げられる。

## 【0009】

$R^3$ におけるアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、1-メチルペンチル基、1, 3-ジメチルブチル基、*n*-ヘキシル基などの炭素数1~6のアルキル基などが挙げられる。アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基などの炭素数1~6程度のアルコキシ基などが挙げられる。

## 【0010】

$R^9$ および $R^{10}$ におけるアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、1-メチルペンチル基、1, 3-ジメチルブチル基、*n*-ヘキシル基、1-メチルヘキシル基、*n*-ヘプチル基、1-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、*n*-オクチル基、*t*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、1, 1, 3-トリメチルヘキシル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルペンチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、1-メチルウンデシル基、ドデシル基、1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルヘキシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、

ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基などの炭素数1～18のアルキル基などが挙げられる。アルケニル基としては、例えば4-メチルペント-3-エニル基、4, 8, 12-トリメチル-3, 7, 11-トリデカトリエニル基などの炭素数2～18のアルケニル基などがあげられる。

## 【0011】

$R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ おけるフェニル基としては、例えばフェニル基、*o*-、*m*-、*p*-メチルフェニル、2, 3-ジメチルフェニル、2, 4-ジメチルフェニル、2, 5-ジメチルフェニル、2, 6-ジメチルフェニル、3, 4-ジメチルフェニル、3, 5-ジメチルフェニル、2-メチル-6-エチルフェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2-エチルフェニル、2, 6-ジエチルフェニル等があげられる。

## 【0012】

化合物(I)において $R^1$ 、 $R^2$ および $R^4$ はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基を示し、 $R^3$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシル基、ヒドロキシル基またはアセチル基を示し、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはフェニル基を示し、 $R^9$ および $R^{10}$ はそれぞれ独立に水素原子アルキル基またはアルケニル基であり、 $R^{33}$ が水素原子またはヒドロキシル基であることが好ましく、さらに好ましくは $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{39}$ および $R^{30}$ がメチル基であり、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$ 、 $R^{37}$ および $R^{38}$ が水素原子であることが好ましい。

## 【0013】

かかる化合物(I)としては、例えば2, 2, 5, 7, 8-ペンタメチル-6-ヒドロキシクロマン、2, 2, 5, 7-テトラメチル-6-ヒドロキシクロマン、2, 2, 7-トリメチル-6-ヒドロキシクロマン、2, 2, 8-トリメチル-6-ヒドロキシクロマン、2, 2-ジメチル-6-ヒドロキシクロマン、2, 2, 5-トリメチル-7-*t*-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2, 2, 5-トリメチル-8-*t*-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2, 2, 7, 8-テトラメチル-6-ヒドロキシクロマン、2, 2, 5, 8-テトラメチル-6-ヒドロキシクロマン、2, 2-ジメチル-7-*t*-ブチル-6-ヒドロキシクロマ



ン、4-*i*-プロピル-2, 2, 5-トリメチル-7-*t*-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、4-*i*-プロピル-2, 2-ジメチル-7-*t*-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2, 2-ジメチル-5-*t*-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2, 5, 7, 8-テトラメチル-2-(4-メチルペント-3-エニル)-5-ヒドロキシクロマン、2, 5-ジメチル-8-*t*-ブチル-2-(4-メチルペント-3-エニル)-6-ヒドロキシクロマン、2-メチル-2-(4-メチルペント-3-エニル)-6-ヒドロキシクロマン、2, 2, 5-トリメチル-6-ヒドロキシクロマン、 $\alpha$ -トコフェロール、 $\beta$ -トコフェロール、 $\gamma$ -トコフェロール、 $\delta$ -トコフェロール、 $\epsilon$ -トコフェロール、 $\xi$ 1-トコフェロール、 $\xi$ 2-トコフェロール、 $\eta$ -トコフェロール、トコール、

【0014】

2, 2, 4-トリメチル-4-(ヒドロキシフェニル)クロマン、2, 2, 4, 6-テトラメチル-4-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)クロマン、2, 3, 4-トリメチル-2-エチル-4-(3-ノニル-4-ヒドロキシフェニル)-7-ノニルクロマン、2, 2, 4-トリメチル-4-(3, 5-ジエチル-4-ヒドロキシフェニル)-6-エチルクロマン、2, 2, 4, 6, 8-ペンタメチル-4-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)クロマン、2, 2, 4-トリエチル-3-メチル-4-(4-ヒドロキシフェニル)クロマン、2, 2, 3-トリメチル-3-(4-ヒドロキシフェニル)クロマン、2, 2, 3, 6-テトラメチル-3-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)クロマン、2, 3, 4-トリメチル-2-エチル-3-(3-ノニル-4-ヒドロキシフェニル)-7-ノニルクロマン、2, 2, 3-トリメチル-3-(3, 5-ジエチル-4-ヒドロキシフェニル)-6-エチルクロマン、2, 2, 3, 6, 8-ペンタメチル-3-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)クロマン、2, 2, 5-トリエチル-3-メチル-3-(4-ヒドロキシフェニル)クロマン、2, 4, 4, 6-テトラメチル-2-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)クロマン、2, 4, 4-トリエチル-2-(4-ヒドロキシフェニル)クロマン、2, 3, 4-トリメチル-4-エチル-2-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-7-ノニルクロマン、2, 4, 4-ト

リメチル-2-(3, 5-ジエチル-4-ヒドロキシフェニル)-6-エチルク  
ロマン、2, 4, 4, 7, 8-ペンタメチル-2-(3, 5-ジメチル-4-ヒ  
ドロキシフェニル)-6-エチルクロマン、2, 2, 5, 7, 8-ペンタメチル  
クロマンなどが挙げられる。

【0015】

かかる化合物(I)は、それぞれ単独で用いられてもよいし、2種以上の化合  
物(I)を用いてもよい。

化合物(I)の使用量は、ブタジエン重合体100重量部あたり通常は0.0  
01重量部以上である。0.001重量部未満であるとゲル化物の生成を十分に  
防止できない場合があり、好ましくは0.01重量部以上、さらに好ましくは0  
.005重量部以上である。また使用量の上限は、ブタジエン重合体を加熱溶融  
して成形しえるのであれば特に限定されないが、10重量部を超えて使用しても  
それに見合う効果が得られないため、経済性の点で実用的には通常10重量部以  
下、好ましくは5重量部以下である。

【0016】

本発明の製造方法においては、化合物(I)と共にフェノール系酸化防止剤、  
リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤などの酸化防止剤を用いてもよい。

【0017】

フェノール系酸化防止剤としては、例えば2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチ  
ルフェノール、2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブ  
チルフェノール、2-*t*-ブチル-4, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジ-  
*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-ブチル  
フェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-イソブチルフェノール、2, 6-ジ  
シクロペンチル-4-メチルフェノール、2-( $\alpha$ -メチルシクロヘキシル)-  
4, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジオクタデシル-4-メチルフェノール  
、2, 4, 6-トリシクロヘキシルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-  
メトキシメチルフェノール、2, 6-ジ-*n*-ニル-4-メチルフェノール、2,  
4-ジメチル-6-(1'-メチルウンデシル-1'-イル)フェノール、2,  
4-ジメチル-6-(1'-メチルヘプタデシル-1'-イル)フェノール、2

、4-ジメチル-6-(1'-メチルトリデシル-1'-イル)フェノールおよびそれらの混合物などのアルキル化モノフェノール、

【0018】

2, 4-ジオクチルチオメチル-6-*t*-ブチルフェノール、2, 4-ジオクチルチオメチル-6-メチルフェノール、2, 4-ジオクチルチオメチル-6-エチルフェノール、2, 6-ジドデシルチオメチル-4-ノニルフェノールおよびそれらの混合物などのアルキルチオメチルフェノール、

【0019】

2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシフェノール、2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-*t*-アミルヒドロキノン、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシルオキシフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル ステアラート、ビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) アジペートおよびそれらの混合物などのヒドロキノン及びアルキル化ヒドロキノン、

【0020】

2, 2'-チオビス(6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-オクチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3, 6-ジ-*t*-アミルフェノール)、4, 4'-(2, 6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ジスルフィドなどのヒドロキシル化チオジフェニルエーテル、

【0021】

2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス[4-メチル-6-( $\alpha$ -メチルシクロヘキシル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-ノニルフェノール)、2, 2'-メチレンビ

ス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス (4-イソブチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス [6-( $\alpha$ -メチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、2, 2'-メチレンビス [6-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、4, 4'-メチレンビス (6-*t*-ブチル-2-メチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス (2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) ブタン、2, 6-ビス (3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、1, 1, 3-トリス (5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) ブタン、1, 1-ビス (5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-3-*n*-ドデシルメルカプトブタン、エチレングリコール ビス [3, 3-ビス-3'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) ブチレート]、ビス (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ジシクロペンタジエン、ビス [2-(3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-6-*t*-ブチル-4-メチルフェニル] テレフタレート、1, 1-ビス (3, 5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-ビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4-*n*-ドデシルメルカプトブタン、1, 1, 5, 5-テトラ (5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) ペンタン、2-*t*-ブチル-6-(3'-*t*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニル アクリレート、2, 4-ジ-*t*-ペンチル-6-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル) エチル] フェニル アクリレートおよびそれらの混合物などのアルキリデンビスフェノールおよびその誘導体、

【0022】

3, 5, 3', 5'-テトラ-*t*-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシジベンジル エーテル、オクタデシル-4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルベンジルメルカプ

トアセテート、トリス（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）アミン、ビス（4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2，6-ジメチルベンジル）ジチオテレフタレート、ビス（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）スルフィド、イソオクチル-3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルメルカプトアセテートおよびそれらの混合物などのO-ベンジル誘導体、N-ベンジル誘導体およびS-ベンジル誘導体、

【0023】

ジオクタデシル2，2-ビス（3，5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシベンジル）マロネート、ジオクタデシル2-（3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルベンジル）マロネート、ジドデシルメルカプトエチル-2，2-ビス（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）マロネート、ビス〔4-（1，1，3，3-テトラメチルブチル）フェニル〕-2，2-ビス（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）マロネートおよびそれらの混合物などのヒドロキシベンジル化マロネート誘導体、

【0024】

1，3，5-トリメチル-2，4，6-トリス（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、1，4-ビス（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-2，3，5，6-テトラメチルベンゼン、2，4，6-トリス（3，5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）フェノールおよびそれらの混合物などの芳香族ヒドロキシベンジル誘導体、

【0025】

2，4-ビス（*n*-オクチルチオ）-6-（4-ヒドロキシ-3，5-ジ-*t*-ブチルアニリノ）-1，3，5-トリアジン、2-*n*-オクチルチオ-4，6-ビス（4-ヒドロキシ-3，5-ジ-*t*-ブチルアニリノ）-1，3，5-トリアジン、2-*n*-オクチルチオ-4，6-ビス（4-ヒドロキシ-3，5-ジ-*t*-ブチルフェノキシ）-1，3，5-トリアジン、2，4，6-トリス（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-フェノキシ）-1，3，5-トリアジン、トリス（4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2，6-ジメチルベンジル）イソシアヌレート、トリス（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）イソシアヌレー

ト、2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルエチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピル)-1, 3, 5-トリアジン、トリス(3, 5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、トリス[2-(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシシンナモイルオキシ)エチル]イソシアヌレートおよびそれらの混合物などのトリアジン誘導体、

【0026】

ジメチル-3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオエチル-3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-5-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルベンジルホスホネート、3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸モノエステルのカルシウム塩およびそれらの混合物などのベンジルホスホネート誘導体、

【0027】

4-ヒドロキシラウリル酸アニリド、4-ヒドロキシステアリン酸アニリド、オクチル-N-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)カルバネートおよびそれらの混合物などのアシルアミノフェノール誘導体、

【0028】

$\beta$ -(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸とメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサングリコール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N, N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサングリコール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2, 2, 2]オクタンおよびそれらの混合物などの一価アルコールまたは多価アルコー

ルとのエステル、

【0029】

$\beta$  - (5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロピオン酸とメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N, N'-ビス(ヒドロキシエチル) オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2, 2, 2] オクタンおよびそれらの混合物などの一価アルコールまたは多価アルコールとのエステル、

【0030】

$\beta$  - (3, 5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸とメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N, N'-ビス(ヒドロキシエチル) オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2, 2, 2] オクタンおよびそれらの混合物などの一価アルコールまたは多価アルコールとのエステル、

【0031】

3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル酢酸とメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジ

オール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、N, N'-ビス（ヒドロキシエチル）オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2, 2, 2] オクタンおよびそれらの混合物などの一価アルコールまたは多価アルコールとのエステル、

【0032】

N, N'-ビス[3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、N, N'-ビス[3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヘキサメチレンジアミン、N, N'-ビス[3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]トリメチレンジアミンおよびそれらの混合物などのβ-(3, 5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のアミドなどが挙げられる。かかるフェノール系酸化防止剤それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせて用いられる。

【0033】

リン系酸化防止剤としては、例えばトリフェニルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2, 4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、トリステアリルソルビトールトリホスファイト、テトラキス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4, 4'-ジフェニレンジホスホナイト、2, 2'-メチレン



ビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) 2-エチルヘキシル ホスファイト、  
2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) フルオロ ホ  
スファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル) エチル  
ホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル) メチル  
ホスファイト、2-(2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェニル)-5-エチル  
-5-ブチル-1, 3, 2-オキサホスホリナン、2, 2', 2''-ニトリロ  
[トリエチル-トリス(3, 3', 5, 5'-テトラ-tert-ブチル-1, 1'-  
ビフェニル-2, 2'-ジイル) ホスファイトおよびそれらの混合物などが挙  
げられる。かかるリン系酸化防止剤はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わ  
せて用いられる。

#### 【0034】

イオウ系酸化防止剤としては、例えばジラウリル 3, 3'-チオジプロピオ  
ネート、トリデシル 3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル 3, 3'  
'-チオジプロピオネート、ジステアリル 3, 3'-チオジプロピオネート、  
ラウリル ステアリル 3, 3'-チオジプロピオネート、ネオペンタンテトラ  
イルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)などが挙げられる。かかる  
イオウ系酸化防止剤は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせて用いられ  
る。

#### 【0035】

かかる酸化防止剤を使用する場合、その使用量はブタジエン重合体100重量  
部あたり通常0.001重量部以上であり、経済性の点で通常10重量部以下で  
ある。

#### 【0036】

本発明の製造方法においては、紫外線吸収剤、光安定剤、ヒドロキシアミン、  
金属不活性剤、滑剤、金属石鹼、造核剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料など  
の着色剤、充填剤などの添加剤と共にブタジエン重合体を加熱溶融してもよい。

#### 【0037】

紫外線吸収剤としては、例えばフェニル サリシレート、4-tert-ブチルフェ  
ニル サリシレート、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル 3', 5'-ジ-tert-

ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、4-tert-オクチルフェニル サリシレート、ビス(4-tert-ブチルベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、ヘキサデシル 3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル 3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、2-メチル-4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル 3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエートおよびそれらの混合物などのサリシレート誘導体、

【0038】

2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンおよびそれらの混合物などの2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体、

【0039】

2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-s-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-tert-アミル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α, α-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5'-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[3'-tert-ブチル-5'-[2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル]-2'-ヒドロキシフェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、

ル) フェニル] - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - [3' - t - ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - メトキシカルボニルエチル) フェニル] ベンゾトリアゾール、2 - [3' - t - ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - オクチルオキシカルボニルエチル) フェニル] ベンゾトリアゾール、2 - [3' - t - ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - [2 - (2 - エチルヘキシルオキシ) カルボニルエチル] フェニル] ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 3 - (3, 4, 5, 6 - テトラヒドロフタルイミドメチル) - 5 - メチルフェニル] ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3' - ドデシル - 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) ベンゾトリアゾールおよび 2 - [3' - t - ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - イソオクチルオキシカルボニルエチル) フェニル] ベンゾトリアゾールの混合物、2, 2' - メチレンビス [6 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) フェノール、2, 2' - メチレンビス [4 - t - ブチル - 6 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) フェノール]、ポリ (3 ~ 11) (エチレングリコール) と 2 - [3' - t - ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - メトキシカルボニルエチル) フェニル] ベンゾトリアゾールとの縮合物、ポリ (3 ~ 11) (エチレングリコール) とメチル 3 - [3 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 5 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル] プロピオネートとの縮合物、2 - エチルヘキシル 3 - [3 - t - ブチル - 5 - (5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - ヒドロキシフェニル] プロピオネート、オクチル 3 - [3 - t - ブチル - 5 - (5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - ヒドロキシフェニル] プロピオネート、メチル 3 - [3 - t - ブチル - 5 - (5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - ヒドロキシフェニル] プロピオネート、3 - [3 - t - ブチル - 5 - (5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - ヒドロキシフェニル] プロピオン酸およびそれらの混合物などの 2 - (2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。かかる紫外線吸収剤はそれぞれ単独でまたは 2 種以上を組み合わせ用いられる。

【0040】

光安定剤としては、例えばビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス((2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) スクシネート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(N-オクトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(N-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(N-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) 2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(1-アクロイル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) 2, 2-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルデカンジオエート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) メタクリレート、4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ]-1-[2-(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ) エチル]-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、2-メチル-2-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) アミノ-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) プロピオンアミド、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールおよび1-トリデカノールとの混合エステル化物、

【0041】

1, 2, 3, 4-ブタンテトラボン酸と2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノールおよび1-トリデカノールとの混合エステル化物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールおよび3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2,

4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5・5]ウンデカンとの混合エステル化物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノールおよび3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5・5]ウンデカンとの混合エステル化物、ジメチルサクシネートと1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとの重縮合物、ポリ[(6-モルホリノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル)((2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ)ヘキサメチレン((2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ)]、ポリ[(6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル)((2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ)ヘキサメチレン((2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ)]、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと1, 2-ジブromoエタンとの重縮合物、N, N', 4, 7-テトラキス[4, 6-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル]-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン、N, N', 4-トリス[4, 6-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル]-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン、N, N', 4-トリス[4, 6-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル]-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン、N, N', 4-トリス[4, 6-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル]-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミンおよびそれらの混合物などのヒンダードアミン系光安定剤、

【0042】

エチル  $\alpha$ -シアノ- $\beta$ ,  $\beta$ -ジフェニルアクリレート、イソオクチル  $\alpha$ -シアノ- $\beta$ ,  $\beta$ -ジフェニルアクリレート、メチル  $\alpha$ -カルボメトキシシンナメート、メチル  $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -メチル-p-メトキシシンナメート、ブチル  $\alpha$

ーシアノ-β-メチル-p-メトキシシンナメート、メチル α-カルボメトキシ-p-メトキシシンナメートおよびN-(β-カルボメトキシ-β-シアノビニル)-2-メチルインドリンおよびそれらの混合物などのアクリレート系光安定剤、

## 【0043】

2, 2'-チオビス-[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール]のニッケル錯体、ニッケルジブチルジチオカルバメート、モノアルキルエステルのニッケル塩、ケトキシムのニッケル錯体およびそれらの混合物などのニッケル系光安定剤、

## 【0044】

4, 4'-ジオクチルオキシオキサニリド、2, 2'-ジエトキシオキサニリド、2, 2'-ジオクチルオキシ-5, 5'-ジ-tert-ブチルアニリド、2, 2'-ジドデシルオキシ-5, 5'-ジ-tert-ブチルアニリド、2-エトキシ-2'-エチルオキサニリド、N, N'-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)オキサミド、2-エトキシ-5-tert-ブチル-2'-エトキシアニリド、2-エトキシ-5, 4'-ジ-tert-ブチル-2'-エチルオキサニリドおよびそれらの混合物などのオキサミド系光安定剤、

## 【0045】

2, 4, 6-トリス(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2, 4-ジヒドロキシフェニル-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)]-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(2-ヒドロキシ-4-プロピルオキシフェニル)-6-(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4, 6-ビス(4-メチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-ブチルオキシプロポキシ)フェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3,

5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-オクチルオキシプロポキシ)フェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジンおよびそれらの混合物などの2-(2-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン系光安定剤などが挙げられる。これらの光安定剤は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。

## 【0046】

ヒドロキシアミンとしては、例えばN, N-ジベンジルヒドロキシアミン、N, N-ジエチルヒドロキシアミン、N, N-ジオクチルヒドロキシアミン、N, N-ジラウリルヒドロキシアミン、N, N-ジテトラデシルヒドロキシアミン、N, N-ジヘキサデシルヒドロキシアミン、N, N-ジオクタデシルヒドロキシアミン、N-ヘキサデシル-N-オクタデシルヒドロキシアミン、N-ヘプタデシル-N-オクタデシルヒドロキシアミンおよびそれらの混合物などが挙げられる。かかるヒドロキシアミンはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。

## 【0047】

金属不活性化剤としては、例えばN, N'-ジフェニルオキサミド、N-サリチラル-N'-サリチロイルヒドラジン、N, N'-ビス(サリチロイル)ヒドラジン、N, N'-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヒドラジン、3-サリチロイルアミノ-1, 2, 4-トリアゾール、ビス(ベンジリデン)オキサリルジヒドラジド、オキサニリド、イソフタロイルジヒドラジド、セバコイルビスフェニルヒドラジド、N, N'-ビス(サリチロイル)オキサリルジヒドラジド、N, N'-ビス(サリチロイル)チオプロピオニルジヒドラジドおよびそれらの混合物などが挙げられる。かかる金属不活性化剤は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。

## 【0048】

滑剤としては、例えばパラフィン、ワックスなどの脂肪族炭化水素、炭素数8~22の高級脂肪族酸、炭素数8~22の高級脂肪族酸のアルミニウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、亜鉛塩などの金属塩、炭素数8~22の脂肪族アルコール、ポリグリコール、炭素数4~22の高級脂肪酸と炭素数4~18の脂肪

族1価アルコールとのエステル、炭素数8～22の高級脂肪族アミド、シリコン油、ロジン誘導体などが挙げられる。

【0049】

ブタジエン重合体を化合物（I）と共に加熱溶融するには、例えばブタジエン重合体ならびに化合物（I）を含むブタジエン重合体組成物を加熱すればよい。

ブタジエン重合体組成物は、ブタジエン重合体および化合物（I）を混合する方法により得ることができる。ブタジエン重合体は、粉末などの固体状態であってもよいし、加熱されて溶融している状態であってもよい。化合物（I）は、例えば粉末などの固体状態のまま混合されてもよいし、加熱されて溶融している状態で混合されてもよいし、溶媒に溶解された溶液として混合されてもよい。ブタジエン重合体が溶融状態で混合すると、ブタジエン重合体に化合物（I）が均一に分散した組成物を得ることができる。かかる組成物における化合物（I）の含有量は、ブタジエン重合体100重量部あたり通常0.001重量部以上、好ましくは0.01重量部以上、さらに好ましくは0.05重量部以上であり、通常10重量部以下、好ましくは5重量部以下である。

【0050】

かかる組成物は、上記した酸化防止剤、添加剤などを含有していてもよく、これらは化合物（I）と共にブタジエン重合体に混合される。

【0051】

ブタジエン重合体組成物を加熱する際の加熱温度は、通常150℃以上、好ましくは170℃以上である。加熱温度の上限はブタジエン重合体および化合物（I）が分解しない温度であればよく、例えば250℃以下、好ましくは220℃以下である。

【0052】

かくして加熱溶融したのち、成形する。成形は、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法などの通常の方法により成形することができる。

【0053】

かくして成形することにより、ブタジエン重合体成形品を得るが、かかる成形品は、ゲル化物がなく、外観不良もないので、例えばホース、履物、玩具、フィ



ルム、容器などに好適に使用することができる。

【0054】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、ブタジエン重合体に化合物（I）を含有させているので、ブタジエン重合体が安定化されて、ゲル化物を生ずることなく、ブタジエン重合体成形品を製造することができる。

【0055】

【実施例】

以下、実施例により本発明を掘り詳細に説明するが、本発明はかかる実施例により限定されるものではない。

【0056】

実施例1

スチレンーブタジエンブロック共重合体〔スチレン単位含有量は75重量%、ブタジエン単位含有量は25重量%、淡黄色透明、フィリップス社製、「K-R e s i n KR-05」〕の粉末100重量部に2, 2, 5, 7, 8-ペンタメチル-6-ヒドロキシクロマン（粉末状）0.1重量部を添加した。次いで、30mmφ一軸押出機を用いて200℃で約2分間溶融混練しペレット化して、ペレット状のスチレンーブタジエン共重合体組成物を得た。このペレット状の組成物のMFRをメルトインデクサー〔「L246-2531」〕を用いて260℃で荷重2160g、滞留時間15分として測定したところ、29g/10分であった。MFRが大きいほど流動し易いことを示し、ゲル化が進行していないことを示す。

上記で得たペレットを加熱し溶融混練し、射出成形して得られる成形体は、ゲル化物がなく、外観も良好である。

【0057】

実施例2

2, 2, 5, 7, 8-ペンタメチル-6-ヒドロキシクロマンに代えて2, 2, 5, 7, 8-ペンタメチルクロマン（粉末状）0.1重量部を用いる以外は実施例1と同様に操作して、スチレンーブタジエン共重合体組成物を得た。この組

成物のMFRを実施例と同様にして測定したところ、31 g / 10分であった。

上記で得たペレットを加熱し溶融混練し、射出成形して得られる成形体は、ゲル化物がなく、外観も良好である。

【0058】

比較例1

2, 2, 5, 7, 8-ペンタメチル-6-ヒドロキシクロマンを用いることなくスチレン-ブタジエンブロック共重合体をそのまま溶融混練する以外は実施例1と同様に操作して、スチレン-ブタジエンブロック共重合体のペレットを得た。このペレットのMFRを上記メルトインデクサー〔「L246-2531」〕を用いて260℃で荷重2160 g、滞留時間15分として測定したところ、4 g / 10分であり、この値はゲル化が進行していることを示す。

上記で得たペレットを加熱し溶融混練し、射出成形して得られる成形体は、ゲル化物が多く存在し、該ゲル化物に起因して表面に微細な凸部が発生している。

【0059】

以上の結果を表1にまとめて示す。

【0060】

【表1】

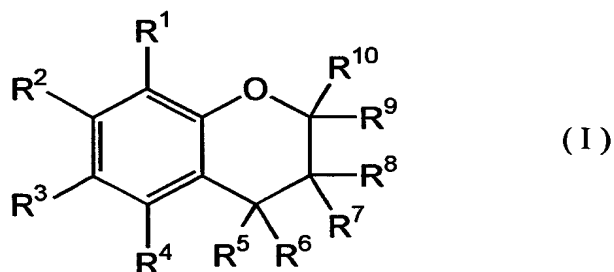
	実施例 1	実施例 2	比較例 1
スチレン-ブタジエンブロック共重合体	100	100	100
2,2,5,7,8-ペンタメチル-6-ヒドロキシクロマン	0.1	—	—
2,2,5,7,8-ペンタメチルクロマン	—	0.1	—
MFR	29	31	4
	(重量部)	(重量部)	(重量部)
	(g/10分)		

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ブタジエン重合体を加熱溶融してもゲル化物を生ずることなく加熱溶融し成形して、ブタジエン重合体成形品を製造し得る方法を提供する。

【解決手段】 ブタジエン重合体を一般式（I）



で示される化合物（I）と共に加熱溶融し成形して、ブタジエン重合体成形品を製造する。ブタジエン重合体としては、例えばポリブタジエン、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーブタジエンブロック共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体、耐衝撃ポリスチレンなどが挙げられる。化合物（I）の使用量はブタジエン重合体 100 重量部あたり通常 0.001 重量部以上である。射出成形法、押出成形法またはブロー成形法により成形する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社